Die Dampfdruckkurven der Erdalkalimetalle und ein Beitrag über die Temperaturabhängigkeit der Troutonschen Zahl

---

Auszug aus der
von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigten

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Reinhard K. W. Schneider
aus Oberhausen (Rhld.)

Referent:
Prof. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. O. Ruff

Korreferent:
Prof. Dr. A. Eucken

Tag der mündlichen Prüfung: 1. März 1929

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig
1929

Erschien auch als weiter veränderter Auszug in der „Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie" 180 (1929), 275 bis 283.

Meiner lieben Frau

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545807_0106

§ 1.

Einleitung.

Vor einiger Zeit hat O. Ruff gemeinsam mit H. Hartmann eine Arbeit über die Siedepunkte der Erdalkalimetalle Magnesium, Calcium, Strontium und Barium veröffentlicht [1]). Die Messungen erfolgten damals nach der von Ruff und Bergdahl ausgearbeiteten Federwagenmethode [2]), nach welcher aus dem Knick einer Gewichtsverlusttemperaturkurve bei gegebenem Druck der Siedepunkt bestimmt wurde. Die so gefundenen Werte wurden nach dem Vorschlag von I. I. van Liempt [3]) in ein Koordinatensystem mit der Abszisse $\frac{1}{T} \cdot 10^6$ und der Ordinate log p (mm Hg) eingetragen und als normal angesprochen, wenn sie in dieser Darstellungsweise nach dem vereinfachten Clausius-Clapeyron schen Satz eine gerade Linie ergaben, die bis $\frac{1}{T} \cdot 10^6$ gleich 0 verlängert, die Ordinatenachse bei log p 8—9 schnitt. Auch der Wert

$$\frac{\Lambda_s}{T_s} = \frac{\text{Verdampfungswärme beim Kp.}}{\text{abs. Siedetemperatur}}$$

die Trouton sche Konstante [4]), wurde als Kriterium für die Richtigkeit herangezogen. Von ihr wurde gefordert, daß ihr Wert entsprechend der hohen Siedetemperatur zwischen 22 und 26 läge [5]).

Die Sichtung des zusammengetragenen Materials ergab, daß einige Dampfdrucklinien diesen Forderungen nicht gehorchten.

---

[1]) Ruff und Hartmann, Z. anorg. u. allg. Chem. **133** (1924), 29.
[2]) Ruff und Bergdahl, Z. anorg. u. allg. Chem. **106** (1919), 76.
[3]) I. I. v. Liempt, Z. anorg. u. allg. Chem. **111** (1920), 280; vgl. Ruff und Mugdan, Z. anorg. u. allg. Chem. **117** (1921), 168.
[4]) Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik III (1926), 1.
[5]) De Forcrand, Compt. rend. **156** (1913), 1439, 1648.

O. Ruff hat diese Stoffe, unter denen sich auch die Erdalkalimetalle befinden, genannt und eine Nachprüfung in Aussicht gestellt [6]).

Das Ergebnis dieser Nachprüfung bezüglich der Erdalkalimetalle bildet den wesentlichen Teil der nachstehenden Arbeit.

§ 2.

Die Methode.

Wenn bei der Arbeit von Ruff und Hartmann Siedepunktslinien erhalten wurden, die ihrem Verlauf nach sich als unwahrscheinlich ergeben haben, so ist dieses Ergebnis auf ein Versagen der Methode in diesem speziellen Fall zurückzuführen. Bei der zitierten Arbeit ist auf eine Reihe von Fehlerquellen hingewiesen, die erkannt wurden, die sich aber nur zum Teil vermeiden ließen. Aus diesem Grund wurde bei der nachstehenden Untersuchung diese Methode aufgegeben und statt ihrer die Siedetemperatur in der Weise bestimmt, daß die Temperatur des Dampfes über dem siedenden Metall gemessen wurde. Dieser Weg wurde von Gebhard [7]), sowie von Ruff und Johannsen [8]) zur Bestimmung der Siedepunkte der Alkalimetalle angewandt. Dieser Art der Messung haftet jedoch noch der Mangel an, daß die Dämpfe über dem siedenden Metall sehr leicht überhitzt sein können. Erst an der Stelle, wo das verdampfte Metall gerade wieder kondensiert, herrscht die wahre Siedetemperatur. Diese wird sich dadurch bemerkbar machen, daß an dieser Stelle des Thermoelementschutzrohres über eine längere Strecke hinweg eine Zone konstanter Temperatur auftritt, die dann dem wahren Siedepunkt entspricht. Aus dieser Erkenntnis heraus haben Braune [9]), sowie kurz darauf Rodebush [10]) eine Methode zur Bestimmung von Siedepunkten entwickelt, nach welcher sie durch Bewegen der Lötstelle die Strecke gleichbleibender Temperatur feststellen und nunmehr dort die dem herrschenden Druck entsprechende Siedetemperatur messen. Mit dieser Verfeinerung fallen dann auch die meisten Bedenken

---

[6]) Ruff, Z. Elektrocnem. **30** (1924), 356.
[7]) A. Gebhardt, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **7** (1905), 3601.
[8]) Ruff und Johannsen, Ber. **38** (1905), 3601.
[9]) Braune, Z. anorg. u. allg. Chem. **111** (1920), 111.
[10]) Rodebush und Fogler, Journ. Amer. Chem. Soc. **45** (1923). 2080.

weg, die über diese Methode geäußert wurden [11]) [12]) [13]). So wurde sie etwa in der von Braune angegebenen Form zu den nachstehenden Messungen benutzt.

§ 3.

Die Apparatur.

Wegen der Reduktionswirkung der Erdalkalimetalldämpfe auf Silicate mußten alle mit den Dämpfen in Berührung kommenden Porzellan- bzw. Quarzteile der Apparatur mit Eisenrohren ge-

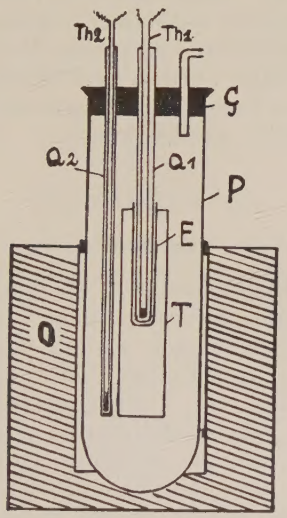


Fig. 1.

schützt werden. Hieraus ergab sich eine starke Wärmeableitung innerhalb der Apparatur, die durch große zur Verdampfung gelangende Metallmengen wieder ausgeglichen werden mußte. Die angewandte Apparatur ist in Fig. 1 wiedergeben.

Hierin bedeutet:

O elektrischer Ofen (mit Chromin 85 *w* gewickelt, Maximaltemperatur 1200°).

---

[11]) Vgl. auch Rodebush u. Dixon, ebenda **47** (1925), 1036; Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik III (1926), 1, 471.

[12]) Kröner, Ann. d. Phys. **40** (1913), 438.

[13]) v. Wartenberg, Z. Elektrochem. **20** (1914), 444.

P Porzellanrohr, einseitig geschlossen.
T Eisentiegel mit seitlich angeschweißten Zentrierstiftchen.
Q_1, Q_2 Thermoelementschutzrohre aus Quarz.
E eisernes Schutzröhrchen für Q_1.
Th_1, Th_2 Thermoelemente Platin—Platin—Rhodium.
G Gummistopfen, durch welchen außer Q_1 und Q_2 ein Glasrohr zum Auspumpen der Apparatur und Füllen mit Gas, sowie ein Glashaken, an welchem T und E aufgehängt sind, führen.

Dieses eigentliche Verdampfungsrohr stand durch Glasleitungen einerseits mit einem Pumpenaggregat (mechanischer Vorpumpe und Quarzdiffusionspumpe) nebst Druckmessungseinrichtung, andererseits mit einer Bombe mit Argon (das über Kupfer und metallischem Calcium gereinigt wurde), in Verbindung, so daß es ausgepumpt, das erreichte Vakuum gemessen und dann mit Argon von beliebigem Druck gefüllt werden konnte.

§ 4.

Die Stoffe.

Von den vier Erdalkalimetallen Magnesium, Calcium, Strontium und Barium wurden die ersten beiden von der I. G. Farben-AG. Werk Griesheim käuflich bezogen. Sowohl das Magnesium, als auch das Calcium wurden durch Umdestillieren im hohen Vakuum gereinigt, indem zunächst ein Vorlauf abgetrennt und verworfen wurde. Dann wurde eine Mittelfraktion gewonnen, während die zuletzt übergehenden Anteile ebenfalls verworfen wurden. Die Mittelfraktion wurde nochmals umdestilliert, ehe sie zur Verwendung kam. Die Metalle Strontium und Barium wurden durch Reduktion der Oxyde — durch Verglühen der reinen Nitrate hergestellt — mit Aluminiumpulver im Vakuum und Kondensation der Dämpfe an einem gekühlten Eisenrohr nach dem Verfahren von Guntz[14] [15] [16] gewonnen, durch Umdestillieren rein dargestellt und unter trockenem Benzol aufbewahrt.

Durch Anwendung von etwas Aluminiumpulver (etwa 1% bezogen auf die eingesetzte Menge BaO und 4% bezogen auf SrO) konnten die Ausbeuten über das bisher bekannte Maß erhöht werden. Aus BaO wurden ca. $^1/_3$ des vorhandenen metallischen Ba-

[14]) Guntz, Am. Chim. Phys. **10** (1907), 437.
[15]) Dafert und Miklautz, Wiener Monatshefte **34** (1913), 1685.
[16]) W. Biltz und Hüttig, Z. anorg. u. allg. Chem. **114** (1920), 241.

riums und aus SrO und die Hälfte des vorhandenen metallischen Strontiums ausgebracht.

Daß man über die halbe Menge des vorhandenen Metalls als Ausbeute nicht hinauskommt, scheint damit zusammenzuhängen, daß die Reaktion zunächst zur Bildung von Suboxyden führt:

$$6\ BaO + 2\ Al = Al_2\ O_3 + 3\ Ba_2O$$
$$6\ SrO + 2\ Al = Al_2\ O_3 + 3\ Sr_2O$$

die dann erst zerfallen zu:

$$Me_2O = Me + MeO.$$

Bis dann das neu gebildete MeO zum zweiten Male zur Reaktion kommt, ist anscheinend das relativ leichtflüssige Aluminium zusammengeschmolzen und reagiert somit nur noch mit ganz geringer Oberfläche.

§ 5.

Die Arbeitsweise.

Der Gang einer Dampfdruckmessung war folgender: Das zur Messung kommende Metall wurde in einer Menge von $^1/_2$—1 Grammatom in den Tiegel gefüllt und dieser mit Hilfe der zur Aufhängung dienenden Eisendrahtschlinge in die heißeste Zone des Ofens gebracht. Das zur ungefähren Bestimmung der Metalltemperatur dienende Thermoelement Th_2 wurde so angeordnet, daß sich seine Lötstelle etwa in der Mitte des geschmolzenen Metalles befand. Das innere zur eigentlichen Temperaturmessung des sich kondensierenden Dampfes dienende Thermoelement Th_1 wurde mit seiner Lötstelle etwa 3—4 cm über die Metalloberfläche gebracht. Die Gummistopfen wurden sorgfältig mit Picein abgedichtet und die Apparatur auf etwa 10^{-3} mm Hg ausgepumpt. Nun wurde angeheizt und so viel Argon zugegeben, daß das Manometer einen Druck von etwa 100 mm im Ofen anzeigte. War die Temperatur so hoch gestiegen, daß bei einem Druck von ungefähr 5 mm ein Sieden zu erwarten war, so wurde langsam abgepumpt und das mit dem inneren Thermoelement in Verbindung stehende Millivoltmeter beobachtet. Fand ein Sieden statt, so zeigte das Millivoltmeter eine plötzliche Temperatursteigerung. (Es blieb anfangs etwa 50° hinter der vom äußeren Thermoelement angezeigten Temperatur infolge stärkerer Wärmeableitung zurück und stieg dann so weit, daß der Temperaturabstand noch etwa 10° betrug.) Die Pumpe wurde nun abgestellt und die Apparatur etwa 5—10 Minuten sich selbst überlassen. Dar-

auf wurde das innere Thermoelement auf- und abgezogen, um die Zone konstanter Temperatur zu suchen. War diese gefunden, so wurde ihre Länge bestimmt, die dort herrschende Temperatur zusammen mit dem in der Apparatur vorhandenen Druck abgelesen. Nach dieser Messung wurde etwas Argon zugegeben, stärker geheizt und in der angegebenen Weise von neuem verfahren. Es konnten so in einer Meßreihe 5—8 Punkte bestimmt werden, die dann als einwandfrei angesehen wurden, wenn sie sich jederzeit innerhalb weniger Grade reproduzieren ließen und wenn die konstante Zone hinreichend scharf ausgeprägt war, d. h. sich auf einer Strecke von 10 cm, um die die Lötstelle des Thermoelementes hin und her bewegt wurde, die abgelesene Temperatur nicht um mehr als höchstens 1° änderte. (Meist, mit Ausnahme von Ba, waren die konstanten Zonen länger.)

Die Thermoelemente wurden vor und nach den Versuchen mit Zink, Antimon, Silber und Kupfer geeicht.

§ 6.

Die Ergebnisse.

Die Messungsergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen wiedergegeben.

Tabelle 1.
Dampfdrucke des Magnesiums.

Nr.	p mm Hg	T absolut	log p Atm.	$\frac{1}{T} \cdot 10^6$	Korr. log p	Bemerkungen
1	3	944,3	— 2,4037	1059,0	— 2,4097	
2	4	956,4	— 2,2787	1045,5	— 2,3120	
3	5	969,5	— 2,1818	1031,5	— 2,2107	
4	6	980,8	— 2,1027	1019,5	— 2,1240	
5	10	1009,1	— 1,8808	991,0	— 1,9179	
6	12	1023,2	— 1,8016	977,3	— 1,8189	
7	17	1031,5	— 1,6504	969,5	— 1,7624	
8	27	1076,0	— 1,4495	929,4	— 1,4724	
9	50	1118,5	— 1,1818	894,1	— 1,2171	
10	67	1144,1	— 1,0547	874,1	— 1,0735	
11	70	1146,1	— 1,0357	872,5	— 1,0675	
12	76	1154,3	— 1,0000	866,3	— 1,0161	
13	80	1162,5	— 0,9777	860,2	— 0,9720	
14	91	1178,7	— 0,9218	848,4	— 0,8860	
15	94	1183,1	— 0,9077	845,1	— 0,8621	
16	150	1194,3	— 0,7047	837,3	— 0,8063	
17	300	1292,7	— 0,4037	773,6	— 0,3457	

Tabelle 2.

Dampfdrucke des Calciums.

Nr.	p mm Hg	T absolut	log p Atm.	$\frac{1}{T} \cdot 10^6$	log p korreg.	Bemerkungen
1	1,3	1112,0	— 2,767	899,3	— 2,8083	
2	2	1142,7	— 2,5798	875,1	— 2,5434	
3	3	1147,8	— 2,4037	871,2	— 2,4700	
4	3	1168,3	— 2,4037	856,0	— 2,4060	
5	4	1194,0	— 2,2790	838,4	— 2,2424	
6	7	1224,8	— 2,0360	816,4	— 2,0380	
7	8	1237,2	— 1,9760	808,3	— 1,9629	
8	9	1246,4	— 1,9210	802,3	— 1,9070	
9	10	1253,7	— 1,881	797,5	— 1,8624	
10	14	1276,3	— 1,7347	783,5	— 1,7324	
11	15	1279,4	— 1,7047	781,6	— 1,7146	
12	20	1317,5	— 1,5798	759,0	— 1,5048	
13	23	1337,2	— 1,519	747,8	— 1,4006	Jede d. Messgen. war bei konst. Temperaturzone
14	28	1337,2	— 1,433	747,8	— 1,4006	
15	30	1327,9	— 1,404	753,0	— 1,4490	
16	33	1337,2	— 1,362	747,8	— 1,4006	Auch diese Messg. hatte eine konst. Zone
17	55	1405,5	— 1,142	711,5	— 1,0634	
18	80	1431,5	— 0,9776	699,0	— 0,9673	
19	95	1452,3	— 0,9031	688,5	— 0,8496	
20	128	1473,1	— 0,7736	678,8	— 0,7597	
21	228	1546,5	— 0,5229	646,6	— 0,4604	

Tabelle 3.

Dampfdrucke des Strontiums.

Nr.	p mm Hg	T absolut	log p Atm.	$\frac{1}{T} \cdot 10^6$	log p Atm. korreg.	Bemerkungen
1	3,1	1114,6	— 2,3885	897,2	— 2,4151	
2	4,5	1126,9	— 2,2276	887,4	— 2,3290	
3	5,2	1149,3	— 2,1648	870,1	— 2,1767	
4	7,4	1176,2	— 2,0117	850,2	— 2,0018	
5	10,5	1204,1	— 1,8596	830,5	— 1,8286	
6	22,5	1255,7	— 1,5286	796,4	— 1,5288	
7	23,5	1258,7	— 1,5097	794,5	— 1,5120	
8	24,5	1267,4	— 1,4916	789,0	— 1,4637	
9	30,5	1281,4	— 1,3965	780,4	— 1,3880	
10	61,0	1353,0	— 1,0955	739,1	— 1,0248	
11	107,0	1388,1	— 0,8514	720,4	— 0,8603	

Tabelle 4.

Dampfdrucke des Bariums.

Nr.	p mm Hg	T absolut	log p Atm.	$\frac{1}{T} \cdot 10^6$	log p Atm. korreg.	Bemerkungen
1	0,79	1211,2	— 2,9832	825,7	— 3,0053	
2	1,02	1241,3	— 2,8722	805,6	— 2,7925	
3	1,65	1264,8	— 2,6623	790,6	— 2,6337	
4	2,20	1275,6	— 2,5384	784,0	— 2,5639	
5	2,7	1296,4	— 2,4494	771,4	— 2,4304	
6	3,2	1307,8	— 2,3757	764,6	— 2,3584	
7	3,7	1326,7	— 2,3126	759,5	— 2,3044	
8	3,9	1327,3	— 2,2897	759,1	— 2,3003	
9	4,2	1343,5	— 2,2576	744,3	— 2,1436	Die konst. Zonen beid. höher. Temp. waren nur 1—2 cm lg.
10	8,2	1380,9	— 1,9670	724,2	— 1,9309	
11	17,8	1422,4	— 1,6304	703,0	— 1,7064	

§ 7.

Verwertung der Messungen.

Durch die aus der Messung folgende Punkteschar wurde eine Gerade gelegt, und zwar so, daß möglichst alle Punkte gleichmäßig zur Geraden sich verteilten, wobei jedoch auf das Gewicht der Punkte, d. h. die für die Meßgenauigkeit verantwortlichen experimentellen Umstände, wie weniger oder besser ausgeprägte konstante Zonen u. dgl., der notwendige Wert gelegt wurde.

Aus dem Schnittpunkt dieser Geraden wurde zunächst die abs. Siedetemperatur bei 760 mm Hg dadurch ermittelt, daß die Siedepunktslinien bis zum Schnitt mit der durch $\log p_A$ gleich ± 0 gelegten Parallele zur Abszisse verlängert wurden. Die Ordinaten dieser Schnittpunkte sind die reziproken Werte der abs. Siedetemperatur bei Atmosphärendruck.

Des weiteren wurde die mittlere Verdampfungswärme beim K.P. nach der von Liempt angegebenen Gleichung:

$$\lambda = 1{,}985 \cdot 2{,}303 \frac{d \log p}{d \frac{1}{T}}$$

berechnet. Hierzu liegt um so mehr Berechtigung vor, als aus den experimentellen Daten eine Geradlinigkeit der Dampfdrucklinien über das gemessene Temperaturintervall hinweg sicher gestellt ist,

und somit an Stelle des Differentialquotienten zur Berechnung der Differenzenquotient benutzt werden kann. Für eine Berechnung der Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt fehlen die Kenntnisse der spezifischen Wärme der flüssigen und festen Metalle. Zwar liegen einige unzureichende Angaben für Calcium und Magnesium [17]) vor, die aber auch nur für einen kleinen Temperaturbereich gültig sind. Für Strontium und Barium fehlen die Angaben ganz. Somit ist es nicht möglich, an Hand der exakten Dampfdruckformel die chemische Konstante i zu berechnen, um die Richtigkeit der gefundenen Meßdaten etwa in der Weise zu prüfen, daß man den so gefundenen Wert von i mit dem nach Sackur-Tetrode [18]) vergleicht.

Neben der mittleren Verdampfungswärme λ_s wurde nur noch die Troutonsche Zahl λ_s/T_s, die konventionelle chemische Konstante C gleich 0,14 λ_s/T_s und schließlich die kritische Temperatur T_k gleich 1,55 T_s [19]) berechnet.

Die nachstehende Tabelle gibt die gefundenen Werte:

Tabelle 5.

Stoff	T_s (760 mm)	Λ_s	$\frac{\Lambda_s}{T_s}$	$\log p_A$ $T = \infty$	C	T_k
Magnesium .	1391°	33 050	23,77	5,261	3,33	2155°
Strontium .	1607°	40 203	25,03	5,476	3,51	2489°
Calcium . .	1675°	42 474	25,36	5,547	3,55	2596°
Barium . .	1846°	48 388	26,22	5,735	3,67	2861°

Auffallend an den gefundenen Siedepunkten der Erdalkalimetalle ist ihre Unregelmäßigkeit. Während bei den Alkalimetallen mit steigendem Atomgewicht die Schmelz- und Siedepunkte fallen, steigen hier dieselben vom Magnesium zum Calcium rasch an, fallen dann vom Calcium zum Strontium und erreichen beim Barium ihren höchsten Wert.

---

[17]) H. Miething, Tabellen. Halle (Knapp) 1920.

[18]) A. Eucken, Grundriß der phys. Chemie, Leipzig 1922, 152.

[19]) Nernst, Theoret. Chemie, Stuttgart 1913, 742; s. a Henglein, Z. anorg. u. allg. Chemie **114** (1920), 234; Jörissen, Z. anorg. u. allg. Chem. **104** (1918), 157.

§ 8.

Ein Beitrag über die Temperaturabhängigkeit der Troutonschen Zahl.

Trotz der verhältnismäßig großen Zahl der Methoden zur Messung von Dampfdrucken ist die Genauigkeit der erhaltenen Resultate meist nicht derart, daß man mit wenigen Messungen über ein kleines Intervall die Dampfdruckkurven — selbst bei genauer Kenntnis der spez. Wärmen — genau genug für die darauf aufbauenden empfindlichen Berechnungen festlegen kann. Eine größere Anzahl von Methoden liefert sogar Werte mit solchen Streuungen, daß aus den experimentellen Daten nur dann eine einigermaßen zutreffende Festlegung der Dampfdruckkurven erfolgen kann, wenn sich die Messungen über ein ausgedehntes Intervall erstrecken. Für die Messungen über solch ausgedehnte Gebiete müssen meist mehrere Methoden verwendet werden. Da hier viel Zeit in Anspruch genommen würde, hat man sich vielfach bemüht, theoretische oder empirische Vorausberechnungen bzw. Nachprüfungen von Dampfdruckkurven ausfindig zu machen.

Eines der ältesten Ergebnisse dieser Bemühungen ist die Troutonsche Konstante

$$\frac{\Lambda_s}{T_s} = 21$$

ein Ausdruck, der besagt, daß das Verhältnis von Verdampfungswärme bei 760 mm zu der Siedetemperatur bei 760 mm für alle Stoffe konstant und = 21 sei. Die Konstanz eines solchen Verhältnisses $\frac{\Lambda}{T}$ bei übereinstimmenden Temperaturen ist eine Forderung des van der Waalschen Theorems der übereinstimmenden Zustände. Die Troutonsche Regel setzt also T_s als übereinstimmende Temperatur für alle Stoffe voraus. Ebenso wie man daher im Laufe der Zeit sich von dem Nichtzutreffen des van der Waalschen Theorems überzeugte, mußte man auch aus dem immer stärker anwachsenden Versuchsmaterial die Folgerung ziehen, daß die Troutonsche Zahl nicht konstant ist.

Eine Reihe von Forschern [20]) stellte daraufhin neue mehr

[20]) Siehe auch Cederberg, Die thermodynam. Berechnung chem. Affinitäten S. 51, S. 63; im übrigen Literaturzitat 4 S. 1.

oder weniger handliche Formeln für die Troutonsche Zahl auf. Die Troutonsche Regel ist aber nun aus dem Grunde von praktischer Bedeutung, weil sie ohne das Heranziehen anderer physikalischer Daten, sondern lediglich aus den Ergebnissen der Dampfdruckmessungen heraus, eine weitgehende Prüfung auf die Richtigkeit der Messung gestattet. Dies haben denn auch die Forscher im Auge behalten, die die Troutonsche Zahl lediglich durch Einbeziehen der unstreitigen Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses von $\frac{\Lambda_s}{T_s}$ in eine neue Form zu bringen suchten.

Es wurde so aber auch nur im besten Falle ein mehr oder weniger brauchbarer Annäherungswert erhalten, denn besonders das Verhalten der Alkalien zeigt solche Abweichungen gegenüber den anderen Metallen, daß man einsehen mußte, daß $\frac{\Lambda_s}{T_s}$ nicht für alle Stoffe durch e i n e nur die Temperatur enthaltende Formel wiedergegeben werden kann.

Im nachstehenden soll nun darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Stoffe hinsichtlich der Troutonschen Zahl sich anscheinend gruppenweise verschieden verhalten, daß aber gerade dieses Verhalten das Aufstellen einer Formel für $\frac{\Lambda_s}{T_s}$ ermöglicht, in der außer zwei individuellen Konstanten, die sich von Gruppe zu Gruppe ändern, nur die Größe T_s enthalten ist. Es soll aber gleich hier einschränkend erwähnt werden, daß vorerst nur Metalle zu den Betrachtungen herangezogen wurden und unter ihnen auch nur solche, deren Dämpfe mit ziemlicher Sicherheit einatomig sind.

Bei Gültigkeit der Troutonschen Konstante $\frac{\Lambda_s}{T_s} = \mathrm{k}$ würde jede im $\frac{1}{T}$, log p-Diagramm dargestellte Dampfdruckkurve in ihrer gradlinigen Verlängerung die Nullordinate im gleichen Punkte schneiden.

Für $\frac{\Lambda_s}{T_s} = 21$ läge dieser Schnittpunkt bei log p atm $= 4{,}59$.

Es ist einleuchtend, daß die Fixierung eines solchen Punktes an dem einen Ende jeder Dampfdruckkurve von großer Bedeutung wäre, insofern als dadurch die Fehlermöglichkeit bei der Festlegung der Dampfdruckkurven bereits weitgehend eingengt würde.

Das bisher vorliegende Material, das von Liempt [21]) sowie für seine Messungen von Ruff [22]) in dieser Hinsicht gesichtet wurde, zeigte aber, daß von dem Vorhandensein eines solchen gemeinsamen Schnittpunktes auf der Nullordinate keine Rede sein kann, wenn auch in großen Zügen ein Zusammenstreben der Dampfdruckkurven in der Richtung der Ordinatenachse zu erkennen ist.

Bei der Betrachtung der neubestimmten Dampfdruckkurven für die vier Erdalkalimetalle fällt nun auf, daß mit steigendem Siedepunkt für den gleichen Druck die Kurven immer steiler verlaufen, so daß die Dampfdruckkurve des niedriger siedenden Metalls von den Kurven der höher siedenden Metalle irgendwo überschnitten werden muß. Beim Verlängern der Dampfdruckkurven stellte es sich heraus, daß die einzelnen Kurven sich gegenseitig in auffallender Annäherung in einem einzigen Punkte überschneiden, der auf der Ordinaten über einer endlichen Temperatur liegt, also vor der Nullordinate sich befindet.

Anschließend an diese Beobachtung wurden weitere Dampfdruckkurven auf dieses Verhalten hin geprüft, wobei zunächst Cd [23]), [24]), Zn [23]) [24]), Pb [25]) [26]) in Frage kamen, weil ihre Dampfdrucke ebenfalls nach der Siedemethode bestimmt worden sind. Ferner wurden aber auch eine Reihe anderer Metalle, für die die Messungen zwar nach anderen Methoden, aber dafür über ein verhältnismäßig großes Intervall vorlagen, herangezogen, und zwar zunächst Hg [27]), Ag [28]), Cu [29]), Au [29]) Mo [30]).

Schließlich konnten auch die Dampfdruckmessungen über die Alkalimetalle hierbei nicht übergangen werden, weil sie von zahlreichen Forschern ausgeführt worden sind und sich auch über ein großes Intervall erstrecken. Die großen Unterschiede in den Meßergebnissen, die zum Teil ohne weiteres aus der Mangelhaftigkeit der einzelnen Methoden zu erklären sind, verlangten aber eine

---

[21]) Liempt, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **114** (1920), 105.

[22]) Ruff, Literaturzitat 6 S. 2.

[23]) Braune, l. c.

[24]) Rodebush und Fogler, Journ. Amer. Chem. Soc. **45** (1923), 2080.

[25]) Rodebush und Dixon, Journ. Amer. Chem. Soc. **47** (1925), 1036.

[26]) P. Harteck, Z. f. phys. Chem. 1928.

[27]) Landolt-Börnstein.

[28]) Greenwood, Z. f. El. Ch. **18** (1912), 319; v. Wartenberg, Ruff und Konschak, s. Zitat 6 S. 2.

[29]) Siehe Zitat 6 S. 2, Z. f. elektr. Ch., **32** (1926), 515.

[30]) Langmuir u. Mitarbeiter, entnommen bei Liempt, Z. f. anorg. u. allg. Ch. **114** (1920), 105.

Nachprüfung der Dampfdrucke der Alkalimetalle. Wegen der Schwierigkeiten in der Beschaffung von Caesium und Rubidium wurden jedoch nur die drei übrigen Alkalimetalle K, Na, Li gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den nachstehenden Tabellen eingetragen.

Tabelle 6.

Dampfdrucke von Lithium.

Nr.	p mm Hg	T absolut	log p Atm.	$\frac{1}{T} \cdot 10^6$	Bemerkungen
1	20	1335	— 1,5798	749,1	Es wurde bei
2	8,5	1305	— 1,9514	766,3	den Messgen.
3	24	1340	— 1,5006	746,3	keine konst.
4	165	1535	— 0,6633	651,5	Zone ermitt.

Tabelle 7.

Dampfdrucke von Kalium.

Nr.	p mm Hg	T absolut	log p Atm.	$\frac{1}{T} \cdot 10^6$	Bemerkungen
1	177	885,1	— 0,6328	1130,0	
2	190	895,3	— 0,6021	1113,7	
3	220	907,5	— 0,5384	1102,2	
4	370	956,5	— 0,3126	1046,0	
5	400	965,6	— 0,2787	1035,6	
6	620	1007,6	— 0,0884	992,6	
7	505	987,1	— 0,1818	1012,1	
8	565	1000,3	— 0,1288	999,5	
9	650	1014,7	— 0,0679	996,6	
10	715	1026,1	— 0,0265	974,7	
11	740	1030,1	— 0,0116	971,1	
12	54,5	806,6	— 1,1404	1240	
13	49	800,5	— 1,1862	1253	
14	35,5	775,3	— 1,3245	1289	
15	29	756,1	— 1,4110	1320	
16	21	745,1	— 1,5484	1342	
17	17	731,5	— 1,6378	1367	
18	14	724,5	— 1,7194	1380	
19	13,5	718,4	— 1,7347	1392	

Tabelle 8.

Dampfdrucke von Natrium.

Nr.	p mm Hg	T absolut	log p Atm.	$\frac{1}{T} \cdot 10^6$	Bemerkungen
1	55,5	917,7	— 1,1365	1089,8	
2	43,5	897,3	— 1,2423	1114,6	
3	60,5	917,7	— 1,0991	1089,8	
4	130	1155,1	— 0,0175	865,8	
5	600	1131,3	— 0,1027	884,0	
6	450	1091,5	— 0,2276	916,2	
7	360	1081,3	— 0,3245	923,9	
8	222	1032,3	— 0,5345	968,8	
9	163	1014,7	— 0,6686	985,8	
10	80,5	943,2	— 0,9778	1060,3	
11	65,5	930,1	— 1,0679	1075,3	
12	28,5	866,8	— 1,4337	1153,7	
13	23,5	853,6	— 1,5191	1171,0	
14	20,5	846,5	— 1,5798	1181,4	
15	18,5	839,4	— 1,6255	1185,0	
16	17,5	836,3	— 1,6504	1191,6	
17	14,5	824,1	— 1,7347	1213,4	
18	12,5	816,0	— 1,8016	1225,5	
19	11,5	808,9	— 1,8394	1236,2	
20	10,5	803,6	— 1,8808	1245,6	
21	9,5	797,6	— 1,9266	1253,8	
22	430	1099,6	— 0,2473	909,7	
23	453	1100,6	— 0,2247	909,9	
24	470	1101,6	— 0,2087	907,8	
25	460	1101,6	— 0,2181	907,8	
26	510	1113,8	— 0,1732	897,9	
27	580	1130,0	— 0,1174	885,0	
28	600	1132,0	— 0,1027	883,5	
29	660	1143,5	— 0,0613	874,7	
30	680	1149,5	— 0,0483	870,0	
31	700	1152,7	— 0,0357	867,6	
32	730	1154,8	— 0,0175	866,1	
33	700	1152,7	— 0,0357	867,6	

Bei den Messungen an Lithium muß bemerkt werden, daß die Messungen noch sehr ungenau sind. Es konnten lediglich die Temperaturen und Drucke festgestellt werden, die beim Ausschlag des Millivoltmeters des Thermoelementes Th_1 herrschten. Zu der Feststellung einer konstanten Zone kam es nicht, da Quarz und Porzellan sofort von den Lithiumdämpfen zerstört wurden. Der Eisenschutz wurde bei der letzten Messung bis weit über die Konden-

sationszone ausgedehnt, doch war das so geschützte Porzellanrohr ebenfalls noch vor dem Festlegen der Kondensationstemperatur undicht.

Die angegebenen Dampfdrucke des Lithiums haben daher nur informatorischen Wert.

Beim Aufzeichnen der Dampfdruckkurven für K [31]), Na [32]), (Rb [33]), Cs [33])) wurden auch noch Messungen anderer Autoren benutzt.

In Figur Nr. 5 sind die Dampfdruckkurven der gesamten herangezogenen Metalle eingezeichnet. Dabei wurde so verfahren, daß für die eine Gruppe der Metalle der Punkt $\log p$ atm. $= 4{,}2$ und $\frac{1}{T} \cdot 10^6 = 145$ als gemeinsamer Schnittpunkt ihrer Dampfdruckkurven festgelegt wurde und für die andere Gruppe — vielleicht nur für die Alkalimetalle — der Punkt $\log p$ atm. $= 3{,}05$ und $\frac{1}{T} \cdot 10^6 = 251{,}5$. Von jedem dieser beiden Punkte aus wurde je eine Gerade durch die jeweiligen experimentell bestimmten Dampfdrucke eines Metalls je nach seiner Gruppenzugehörigkeit als Mittellinie gelegt. Wie man aus der Figur 5 ersehen kann, ist das Anschmiegen der Dampfdruckmeßpunkte an ihre Kurve in den meisten Fällen dadurch kaum verschlechtert. Irgendwelche Korrektur der Meßpunkte ist natürlich nicht erfolgt.

Benutzt man nun diese Erscheinung von gemeinsamen Schnittpunkten verlängerter Dampfdruckkurven, die gradlinig im $\frac{1}{T}$-log p-Diagramm dargestellt sind, zur Berechnung einer Funktion der Troutonschen Zahl von der Siedetemperatur, so ergibt sich zunächst aus der zur Berechnung der Verdampfungswärme benutzten Formel

$$\Lambda = \Lambda_s = 4{,}57 \cdot \frac{d \log p}{d \frac{1}{T}} = 4{,}57 \cdot \frac{\Delta \log p}{\Delta \frac{1}{T}}$$

und unter Einsetzen von

$$\Delta \log p = (s - k_2)$$

---

[31]) Rodebush und de Vries, Journ. Amer. Chem. Soc. **47** (1925), 2492.

[32]) Rodebush und Flock, Journ. Amer. Chem. Soc. **48** (1926), 2525.

[33]) Landolt-Börnstein 1923 und Ergänzungsband 1927.

sowie für

$$\Delta \frac{1}{T} = k_1 ,$$

und schließlich durch Multiplizieren beider Seiten mit $\frac{1}{T_s}$

$$\frac{\Delta_s}{T_s} = \frac{1}{T_s} \cdot \frac{4{,}57}{k_1} \cdot (s - k_2)$$

Die drei Größen s, k_1 und k_2 ergeben sich in ihrer Bedeutung aus der in Figur 6 gegebenen schematischen Darstellung von Kurvenbild 5.

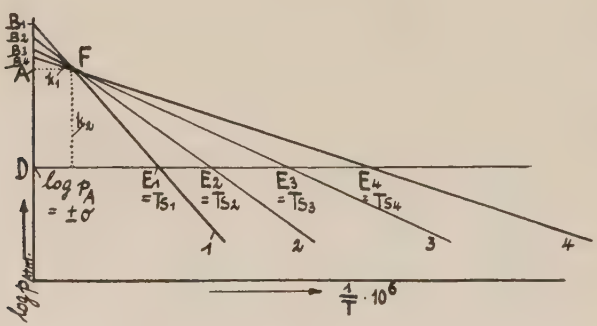


Fig. 6.

Darin ist in dem rechtwinkeligen Dreieck $A\,F\,B_1$ die Seite $A\,B_1 = \Delta \log p$ atm. $= s_1 - k_2 =$ der Differenz des $\log p$ atm. beim Schnittpunkt s_1 einer Dampfkurve mit der Nullordinaten (s_1, s_2, s_3 s_4 für die vier verschiedenen Dampfdruckkurven 1, 2, 3, 4 der Figur 6) und des den Schnittpunkt F der Dampfdruckkurven fixierenden Ordinatenstückes $\log p = k_2$. Die Seite $A\,F$ des Dreiecks, d. h. das Abszissestück $\frac{1}{T} = k_1$ minus $\frac{1}{T} = 0$ ist die zweite den Punkt F fixierende Koordinate.

Die Größe s kann schließlich weiter aus k_1 und k_2 infolge der Ähnlichkeit der Dreiecke $D\,E\,B$ und $A\,F\,B$ und aus der reziproken Siedetemperatur $\frac{1}{T_s}$ berechnet werden, und zwar ist

$$s = \frac{\frac{1}{T_s} \cdot k_2}{\frac{1}{T_s} - k_1}$$

so daß schließlich

$$\frac{\Lambda_s}{T_s} = \frac{4{,}57}{T_s \cdot k_1} \cdot \left(\frac{\frac{1}{T_s} \cdot k_2}{\frac{1}{T_s} - k_1} - k_2 \right)$$

die endgültige Gleichung darstellt.

Die Konstanten k_1 und k_2 in dieser Gleichung sind also die Koordinaten, die den jeweiligen gemeinsamen Schnittpunkt einer Gruppenschar gradlinig verlängerter, im $\frac{1}{T}$, $\log p$-Diagramm dargestellter Dampfdruckkurven festlegen, und zwar ist $k_1 = \frac{1}{T}$ und $k_2 = \log p$.

Zusammenfassung.

1. Die Dampfdrucke der vier Erdalkalimetalle Mg, Sr, Ca, Ba wurden nachgeprüft und die Siedepunkte bei 760 mm, die „konventionellen“ chemischen Konstanten und einige weitere physikalische Daten neu berechnet (Tabelle 5).

2. Die aluminothermische Darstellung von Strontium und Barium konnte bzgl. der Ausbeute an Metall verbessert werden.

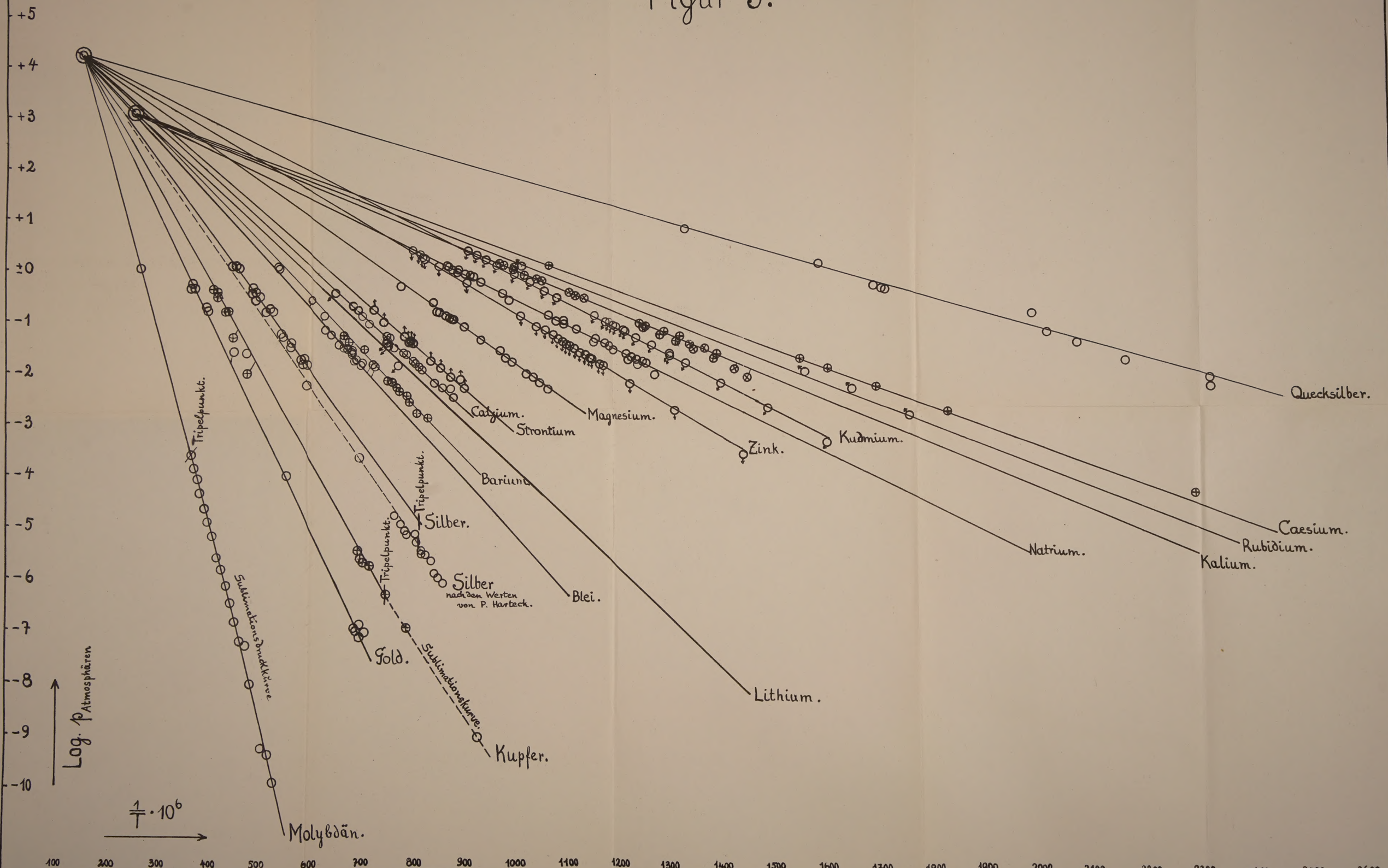
3. Es wurde auf Zusammenhänge in dem Verlauf der Dampfdruckkurven einzelner Gruppen von Metallen hingewiesen und eine damit im Zusammenhang stehende Gleichung zur Berechnung der Troutonschen Zahl für verschieden Werte von T_s abgeleitet.

Lebenslauf.

Ich bin am 25. Dezember 1900 in Baumholder, Reg.-Bez. Trier, Rheinprovinz, geboren und evangelisch getauft. Von Ostern 1910 bis Juni 1918 besuchte ich das humanistische Gymnasium in Birkenfeld an der Nahe und verließ es mit der Notreifeprüfung, um darauf beim 1. Garde-Feld-Art.-Regt. als Kanonier zu dienen.

Von Februar 1919 an studierte ich Chemie an der Technischen Hochschule in Aachen und beendete das Studium Dezember 1922 mit der Ablegung der Diplomhauptprüfung. Meine Diplomarbeit behandelte ein von Herrn Prof. Dr. Rau gestelltes Thema aus der Kohlenchemie. Von Januar 1924 ab war ich bis März 1927 Chemiker bei der Kokswerke und Chemische Fabriken A.-G. in Hindenburg. Von April 1927 bis März 1928 war ich Hilfsassistent unter Herrn Prof. Dr. Ruff am chemisch-anorganischen Institut der Technischen Hochschule Breslau. Von März 1928 bis November 1928 war ich Kokerei-Chemiker bei der Vereinigte Oberschlesische Hüttenwerke A.-G. in Bobrek (O.-S.). Seit November 1928 leite ich das Hauptlaboratorium der Concordia Bergbau A.-G. in Oberhausen (Rheinland).

Figur 5.


+5
+4
+3
+2
+1
±0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
-7
-8
-9
-10
Log. p Atmosphären
1/T · 10⁶
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
1600
1700
1800
1900
2000
2100
2200
2300
2400
2500
2600
Tripelpunkt.
Sublimationsdruckkurve
Molybdän.
Tripelpunkt.
Sublimationskurve.
Gold.
Tripelpunkt.
Silber.
Silber
nach den Werten
von P. Harteck.
Sublimationskurve.
Kupfer.
Calzium.
Strontium
Barium
Blei.
Magnesium.
Lithium.
Zink.
Kadmium.
Natrium.
Kalium.
Rubidium.
Caesium.
Quecksilber.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. phil. Dr.-Ing. E. h. Otto Ruff habe ich für seine Anregungen und Unterstützungen viel zu danken. Gleichzeitig ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Oberassistenten Dr.-Ing. Helmut Hartmann für seine Hilfe zu danken.